

グラフト共重合体のオゾノリシス法による徹細構造分析

三菱レイヨン(株) 村重義雄

1.はじめに

ABS樹脂、MBS樹脂に代表される耐衝撃性樹脂は、ポリブタジエン、スチレン、ブタジエンコポリマー等のジェン系ポリマーの存在下において、ステレン、アクリロニトリル、メチルメタクリレート等のモノマーをグラフト重合させて得られる。これらのグラフトポリマーは、架橋構造という三次元構造を有するため、詳細な組成、構造解析は不可能とされていた。一方、昭和40年代に入るとABS樹脂、MBS樹脂の開発研究は活発となり、それにつれて、こうした複雑なポリマーの組成、構造解析の確立が切望されるようになってきた。こうした背景の中で、昭和40年にゲスナーは数種類の溶媒を組み合わせることにより一応の組成分析を可能とした。しかしながらグラフトポリマーの構造についてはこの方法では何らの知見も得られない。次いで、昭和43年にマーボンケミカル社のムーア等は、ABSグラフトポリマーの構造上の特徴に注目してオゾノリシス法の検討を行い、枝ポリマーの分離の報告を出しているが、彼らはオゾンドの分解に過ギ酸等の酸化剤を用いており、ABS樹脂の成分であるアクリロニトリルが酸化されて変性するという致命的な欠点を有するものであった。こうした状況の下で我々は、オゾンドの還元分解法について種々検討を行い、水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素リチウムを用いた反応系について、枝ポリマーの分離解析法をまとめ、分析化学30、33年会において発表した。また幹ポリマーの解析法については、水素化アルミニウムリチウムを用いた反応で解析法をまとめ、昭和48年の高分子学会年会において紹介した。

本論では、分取型液体クロマトグラフ及び熱分解ガスクロ（キューリーポイントパイロライザー使用）分析を用いたグラフト共重合体の徹細構造解析及びジェン含有エラストマーの構造解析について述べたい。

2・オゾノリシス法について、

ABS樹脂、MBS樹脂に代表される耐衝撃性樹脂の構造を平面的に表すと、ジェン系幹ポリマーとグラフト枝ポリマーの2成分から構造されている。ここで幹ポリマーの1成分であるブタジエンは、モノマー中には2個の不飽和結合が存在するが、これがポリマー化すると不飽和結合が1個残存し、しかもその90%以上が主鎖の中に存在することがよく知られており、我々はこうしたポリマーの構造上の特徴に注目し、ブタジエンの残存2重結合を定量的に切断することが出来れば、架橋ポリマーの有する3次元構造を破壊し、平面的な鎖状ポリマーにすることができ、枝ポリマー、幹ポリマーの組成、構造を正確に解析できる。

< オゾノリシス法の適用可能な高分子物質 >

- 1) ABS樹脂, MBS樹脂, その他含ブタジエングラフトポリマー
- 2) 含ブタジエンエラストマー (SBR, NBR 等)
- 3) 含ブタジエンブロックポリマー (SBS 等)

3. グラフト共重合体等の構造解析

3-1. 枝ポリマーの分離及び組成構造解析

まず枝ポリマーの分離について検討した結果の概要を次に示す。

1) グラフトポリマーを溶解膨潤さず溶剤の選択

各種溶剤の凝固点とポリマーの膨潤性から塩化メチレンを選んだ(表-1)

2) 脂肪族不飽和結合の切断条件について

オゾノリシス法に的を絞って、ポリマーに存在する脂肪族不飽和結合へのオゾン付加条件、オゾン分解条件、オゾン分解試薬の枝ポリマーへの影響について検討を行った。

まず第1に、ポリマー中に存在するブタジエンの残存2重結合へのオゾン付加反応について検討を行った。ゲル状のポリブタジエン及びABSグラフトポリマーを塩化メチレンに分散させ、オゾンを付加させると、図-2のような反応曲線が得られた。膨潤粒子中にオゾンが拡散浸透してゆき、3~6時何で反応が終了することが判かった。またそのときの赤外スペクトルの変化をみたのが、図-3である。オゾン付加終了後のポリマーには、C=C 持合に由来する吸収は全くなく、付加反応が100%進行していることが判かった。

以上述べたように溶媒に膨潤したポリマー中の脂肪族二重結合に迅速にオゾンが付加することが判ったので、次に枝ポリマーである PAS、P(MMA-ST) について、オゾンによるポリマーの化学結合の変化、集合変化の有無について検討した。図-4 に示してあるのは、PAS についての赤外スペクトルであり、実線で示したのは、20 処理の PAS、破線で示したのは未処理の PAS である。20 処理の PAS には 1280、1730 Cm^{-1} に強い吸収がみられ、これらの吸収は未処理 PAS にはない。このことからポリマー中のニトリル基等が酸化され、カルボキシル基に変化したことが判った。またその際のポリマーの重合度の変化を示したのが、図-5 である。図-5 から明らかのように -60 以下の低温では、PAS、P(MMA-ST) とともに重合度低下が起こらないことが判った。以上の検討結果より脂肪族二重結合へのオゾン付加温度としては、-80 以下の低温が必要といえる。

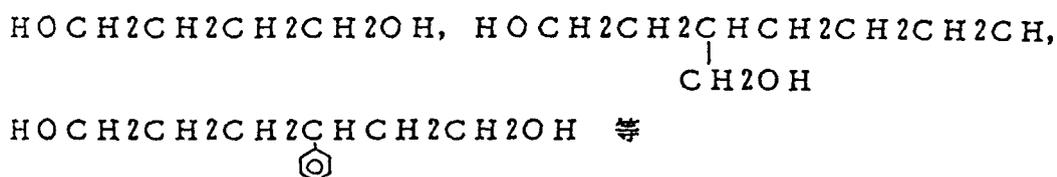
次に PBD オソニドの分解について種々の軟化剤、還元剤を用いて検討した。結果を示したのが、図-6 です。過ギ酸を用いるとオソニドの分解は遅く、水素化ホウ素ナトリウムのメタノール溶液が分解剤として優れていることが明らかになった。そこで、水素化ホウ素ナトリウムに的を絞り、PBD オソニド 1 モル/水素化ホウ素ナトリウム 2 モル、反応温度 0 ~ 20 でオソニドの分解を示したのが、図-7 です。1 時間で 90%、2 時間で 100% 分解することが判った。このように PBD オソニドの分解剤として水素化ホウ素ナトリウムが優れていることが判ったので枝ポリマーである PAS、P(MMA-ST) への影響を調べた結果が、図-8 である。図-8 から明らかのように試薬大過剰及び 24 時間という長時間の反応にもかかわらず、PAS、P(MMA-ST) 共に重合度低下が全く生じないことが判った。

以上の検討結果をまとめると、図-9 のようになる。

3 - 2 . 幹ポリマーの構造解析

さて次には幹ポリマーの構造解析法について述べる .

まずオゾンと水素化アルミニウムリチウムとの反応について文献調査した結果を示したのが、図 - 10 です . オゾンはアルコール性の水酸基の形に還元される . そこでオゾンと LiAlH_4 との反応は、 -20 以下の低温反応により副反応を抑ると、収率よく分解生成物を分取することが出来た . SBR についての分取物の赤外スペクトルを図 - 11 に示した . このスペクトルからオゾンは完全に分解され、切断末端が $-\text{OH}$ に成っていることが判った . これは次のような化合物の混合物と考えられる .



さて、ジェン系ポリマーのオゾンを LiAlH_4 で還元分析することにより、ジオール、トリオールが生成するので、これらを実無水トリフルオロ酢酸によりエステル化して、GC - MS で分析することにして、まず 1, 4 - ブタジオールのエステル化について検討したところ問題なことが判った .

次にエステル化物のガスクロ分析について種々検討を行った . 代表的なクロマトグラムを、図 - 12 に示した . SBR からは上記の操作で 4 つのピークが分離された . ピークから までについて MS スペクトルで解析し、元のポリマー中の構造との関係を解析したところ、 $\text{Bd} - 1, 4 - 1, 4$ 、 $\text{Bb} - 1, 4 - 1, 2 - 1, 4$ 、 $\text{Bd} - 1, 4 - \text{ステレン} - \text{Bd} - 1, 4$ 、 $\text{Bd} - 1, 4 - \text{スチレン} - \text{Bd} - 1, 2 - 1, 4$ の構造に由来することが判った .

図 - 13 に ~ の末端 $-\text{OH}$ の形の構造を示した .

さて以上述べたガスクロ分析によれば、低分子領域のみしか分析出来ないで、SBR、NBR 等においてジェン以外の成分が増すにつれ分析できない領域が多くなる . そこで分解生成物について分取液クロ (リサイクルシステム付) による分析を行った . 図 - 14 にステレン含量 70% の SBR の場合のオゾン分解生成物の分取液クロマトグラムを載せた . これは、リサイクルを繰り返すことにより、10 個が純度良く分取でき、

NMRにより構造決定を行ったところ、これらはブタジエンの間にステレンが挟まれた構造であり、ステレン連鎖が1~10のものであった。通常MBS樹脂、透明ABS樹脂に用いられるSBRはステレン含量30%以下のものであり、上記のステレン連鎖5までの化合物で構成されていることが判ったので、エステル化後GC分析、分解物の分取液クロ分析により、PBD、SBRの構造解析が行えることが明らかになった。

以上述べてきた幹ポリマーの構造解析法についてまとめたものが、図-15である。さてグラフトポリマーの枝ポリマーの分離には、オゾンドの分解剤として水素化ホウ素ナトリウムを、幹ポリマーの構造解析には、水素化アルミニウムリチウムというように使い分けるのは、両試薬の還元能力の違いを利用するためである。

4. 応用例

最後にABS樹脂、MBS樹脂、SBSブロックポリマーへの適用例を紹介する。ABS樹脂の評価結果の1例を、図-16に載せた。この表の中のグラフトPASと記して為るところに注目すると、1~3と4~7の試料の間には、ポリマーの組成、分子主に明らかな違いが見られるが、これはA社のABS樹脂製造法の変遷を示していると考えられる。

同様に、MBS樹脂、SBSブロックポリマー等、含ジェンポリマーの構造解析にオゾンリシス法が適用される。そして枝ポリマーの組成分析にキューリーポイントパイロライザーが、幹ポリマーの構造解析に分取型液クロク(LC-09、LC-10、LC-908型)が多用されている。

	凝固点 (C)	耐オゾン性
塩化メチル	-97.6	良
クロロホルム	-63.6	良
四塩化炭素	-23.0	可

Fig.1 Freezing point of various solvents

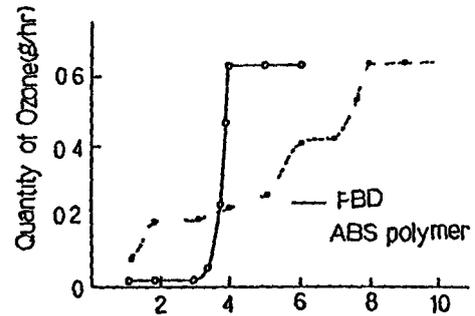


Fig.2 Reaction time (hrs)
Curves of unabsorbed Ozone

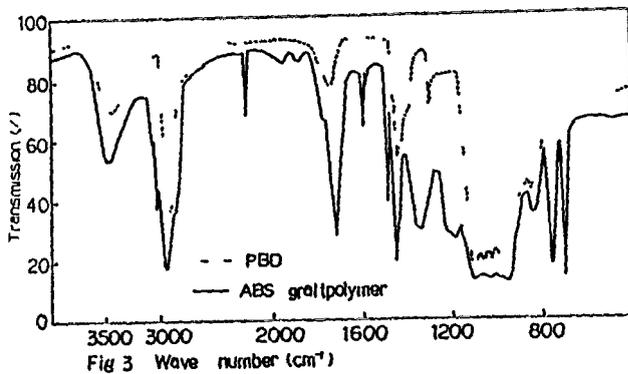


Fig.3 Wave number (cm⁻¹)
Ozonide of PBD and ABS graft polymer

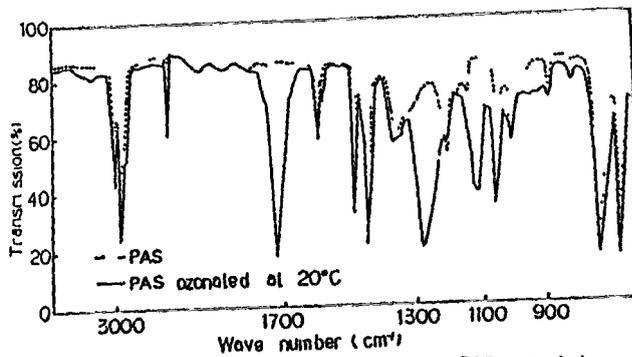


Fig.4 Infrared spectra of PAS and PAS ozonated

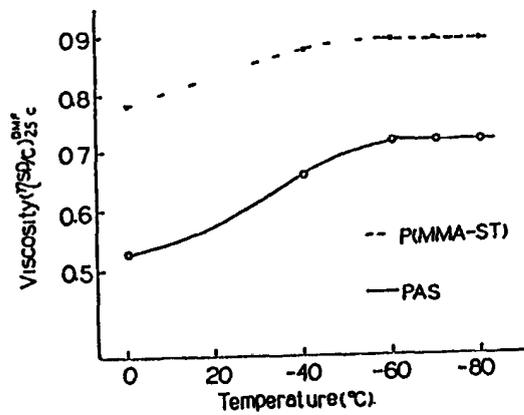


Fig 5 Effect of ozonation temperature for P(MMA) and PAS

Fig.6 Relation between Decomposition Time and Decomposition Temperature by Reductants and Oxidants

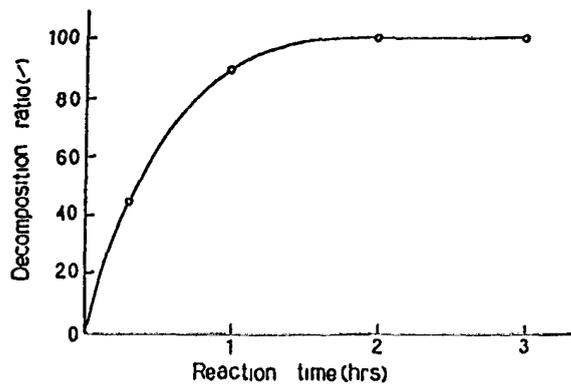
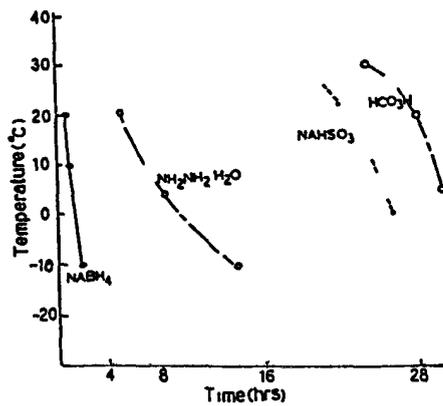


Fig 7 Curve of Decomposition ratio of Ozonide by NaBH₄

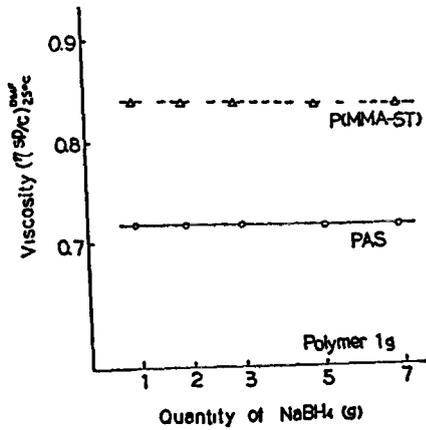


Fig 8 Effect of NaBH₄ for PAS and PMMA-ST) at 20 C

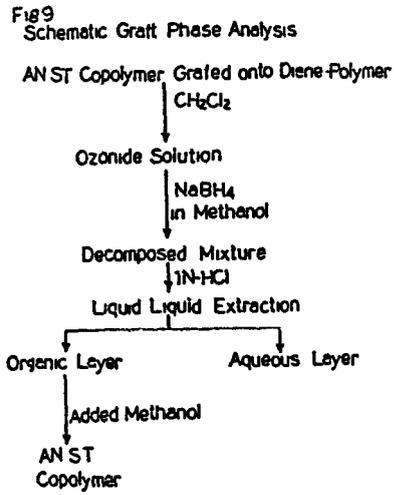


Fig10 Reduction of Ozonide by LiAlH₄

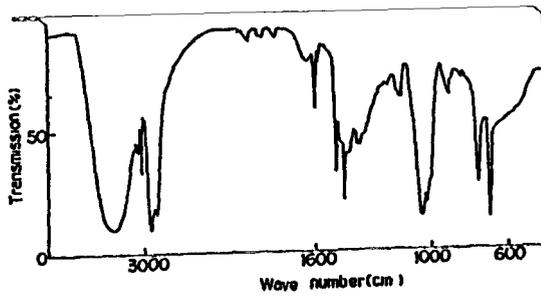
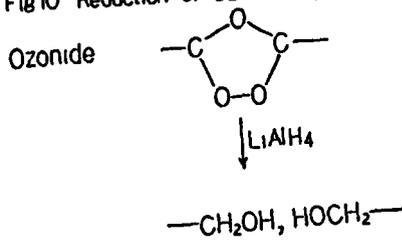


Fig11 Infrared spectra of reduction products of SBR ozonide by LiAlH₄

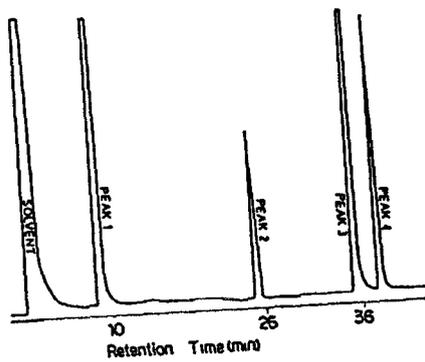
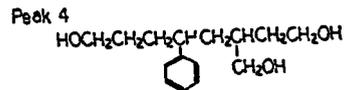
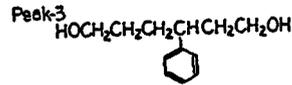
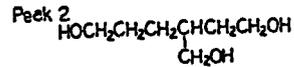
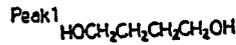


Fig12 GCm of Esterification products of ozonization-SBR

Fig13 Structure of Peak1-4 before Esterification



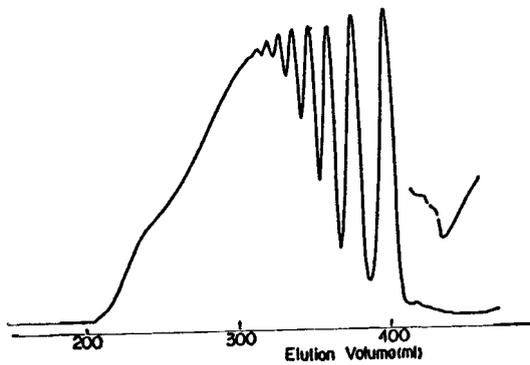


Fig.14 1st-cycle LCm of reduction products of SBR ozonide by LiAlH_4

Fig.15 Schematic Diene-polymer Analysis

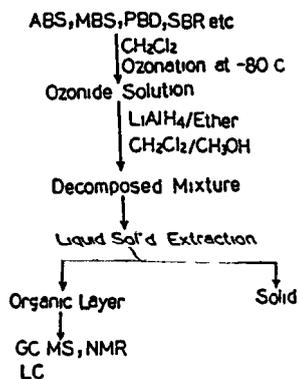


Fig.16 Analytical Data of ABS Resins by Ozonolysis

Sample No	Matrix PAS		Grail PAS		Grail ratio (%)
	AN ST (%)	7.5% C	AN ST (%)	7.5% C	
1	23/77	0.60	24/76	0.44	45
2	23/77	0.56	23/77	0.43	44
3	26/74	0.51	28/72	0.48	35
4	24/76	0.61	25/75	0.54	45
5	23/77	0.66	25/75	0.54	45
6	23/77	0.68	25/75	0.55	44
7	23/77	0.57	25/75	0.54	44